






NEW FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER

Patent number: JP56028219
Publication date: 1981-03-19
Inventor: KOJIMA GEN; TAMURA MASAYUKI; HISASUE MICHIO
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** C08G81/02
- **european:** C08G77/442; C08L83/10
Application number: JP19790104054 19790817
Priority number(s): JP19790104054 19790817

Also published as:

 US4314043 (A1)
 GB2060666 (A)
 FR2463785 (A1)
 DE3030882 (A1)
 IT1209341 (B)

Report a data error here

Abstract of JP56028219

PURPOSE:To prepare a new fluorine-containing elastomer having high filler tolerance, heat resistance, oil resistance, etc. and comprising a graft copolymer provided by chemically bonding fluorine-containing polymeric segments to organosiloxane segments. **CONSTITUTION:**An elastomer comprising a graft copolymer having rubber elasticity and provided by bonding (A) fluorine-containing polymeric segments (pref. number-average polymerization degree is 50-10,000) (e.g. tetrafluoroethylene-propylene copolymer) to (B) organopolysiloxane segments (pref. number-average polymerization degree is 50-50,000) (e.g. polydimethyl-siloxane) chemically through the reaction sites of the above segment molecules. Preferably 100 parts by weight of (A) is chemically bonded to 1-2,000 parts by weight of (B).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Fluorine-containing elastomers

Patent Number: ☐ US4314043

Publication date: 1982-02-02

Inventor(s): KOJIMA GEN; TAMURA MASAYUKI; HISASUE MICHIO

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD

Requested Patent: ☐ JP56028219

Application
Number: US19800174438 19800801

Priority Number(s): JP19790104054 19790817

IPC Classification: C08G81/02; C08L53/00

EC Classification: C08G77/442, C08L83/10

Equivalents: ☐ DE3030882, ☐ FR2463785, ☐ GB2060666, ☐ IT1209341, JP1589724C,
JP2009054B

Abstract

Fluorine-containing elastomers comprise the grafted copolymer having rubber-like elasticity and having chemical linkages at the reactive sites of fluorine-containing polymeric segments and organopolysiloxane segments.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—28219

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 81/02

識別記号

庁内整理番号
7102—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)3月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑮ 新規な含フツ素エラストマー

横浜市旭区鶴ヶ峰 2—59—1

⑯ 特 願 昭54—104054

⑯ 発 明 者 久末道雄

⑰ 出 願 昭54(1979)8月17日

横浜市港南区日野町5654—290

⑱ 発 明 者 小島弦

⑰ 出 願 人 旭硝子株式会社

町田市つくし野 2—11—6

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1
番 2 号

⑲ 発 明 者 田村正之

⑱ 代 理 人 弁理士 内田明 外 1 名

明 細 書

1 発明の名称 新規な含フツ素エラストマー

2 特許請求の範囲

1. 含フツ素重合セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとが、前記セグメント分子に含まれる反応サイトを介して、相互に化学結合してなるゴム状弾性を有するグラフト共重合体からなることを特徴とする含フツ素エラストマー。
2. 含フツ素重合セグメントの数平均重合度が 50～100000 である特許請求の範囲第 1 項記載の含フツ素エラストマー。
3. オルガノポリシロキサンセグメントの数平均重合度が 50～500000 である特許請求の範囲第 1 項記載の含フツ素エラストマー。
4. 含フツ素重合セグメントが重合した二種以上の単位からなり且つフツ素含有オレフィンの重合した単位を少なくとも一種含有する特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の含フツ素エラストマー。

(1)

5. 含フツ素重合セグメントが共重合した四弗化エチレンとプロピレンの単位からなる特許請求の範囲第 4 項記載の含フツ素エラストマー。

6. 含フツ素重合セグメントが共重合した弗化ビニリデンと六弗化プロピレンの単位からなる特許請求の範囲第 4 項記載の含フツ素エラストマー。

7. 含フツ素重合セグメントが共重合した四弗化エチレンとパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルの単位からなる特許請求の範囲第 4 項記載の含フツ素エラストマー。

8. オルガノポリシロキサンセグメントが重合したジメチルシロキサンの単位からなる特許請求の範囲第 1 項又は第 3 項記載の含フツ素エラストマー。

9. 含フツ素重合セグメント 100 重量部当りオルガノポリシロキサンセグメント 1～2000 重量部が化学結合してなる特許請求の範囲第 1 項記載の含フツ素エラストマー。

(2)

10 含フッ素重合セグメントが共重合した四弗化エチレンおよびプロピレンならびに反応部位としてのグリシジルビニルエーテルを含む単位からなり、かつ、オルガノポリシロキサンが重合したジメチルシロキサンおよびメチルトリフルオロプロピルシロキサンから成る群の少く共一種ならびに反応部位としてアミノ基を含む単位から成る特許請求の範囲第1項又は第3項の含フッ素エラストマー。

11 オルガノポリシロキサン中のアミノ基含有側鎖がアミノプロピル、 γ -アミノエチルアミノプロピル、 γ -シクロヘキシルアミノプロピルから成る群の少なくとも一種から成る特許請求の範囲第10項の含フッ素エラストマー。

12 オルガノポリシロキサンセグメントが重合したメチルトリフルオロプロピルシロキサンの単位から成る特許請求の範囲第1項又は第3項記載の含フッ素エラストマー。

13 含フッ素重合セグメントとオルガノポリシ

(5)

ルフェニルシロキサンなどを主鎖とするシリコーン系ゴムは、優れた耐熱性、耐寒性を示すが、耐油性が不充分である。そして、メチルトリフルオロプロピルシロキサンを主成分とするフルオロシリコーン系ゴムやフルオロフオスフアゼン系ゴムが、前記の諸特性を満たすゴムとして開発されているが、極めて高価であるために、市場の要請に充分応じているとは言えない。

耐熱、耐油性に優れたフッ素ゴムと耐熱、耐寒性に優れたシリコーン系ゴムをブレンドすることによつて、両者の長所を併有させ、短所を補なわせようとする試みは、既に知られている。しかし、このような試みは、フッ素ゴムとシリコーン系ゴムの相溶性の欠陥、加硫機種・速度の違い、ポリマー粘度の違いなどによつて実用的には成功していない。

更に、フルオロカーボンゴムにおいては、一般的に高充填性に陥点が認められる。即ち、カーボンブラックの如き無機質フィラーを高割合で充填しようとする場合、硬度が大きくなりす

(5)

ロキサンセグメントとを結合させるにあたり、予じめ反応部位を含むそれぞれのポリマーを合成し、それらの高分子反応によつてグラフト共重合体を得る特許請求範囲第1項の含フッ素エラストマー。

3 発明の詳細な説明

本発明は、新規な含フッ素エラストマーに関し、更に詳しく言えば、含フッ素重合セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとが化学結合したグラフト共重合体からなる高充填性、耐熱性、耐油性などの特性を有する含フッ素エラストマーに関する。

耐熱、耐油、耐寒の三特性を兼ね備えたゴムに対する市場の要求は大きい。弗化ビニリデン/六弗化プロピレン系共重合体、四弗化エチレン/プロピレン系共重合体、四弗化エチレン/パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル系共重合体の如き含フッ素エラストマーは優れた耐熱性、耐油性を有するが、耐寒性が不充分である。他方、ジメチルシロキサン、メチ

(4)

きて、ゴム弾性が損なわれてしまう。従つて、オイルシール材などの用途にフルオロカーボンゴムの優れた耐熱性、耐油性を適用できないのが現状である。高充填性の良好なシリコーン系ゴムのブレンドでは、かゝる難点は何ら解消されない。さらにまた、一般にフルオロカーボンゴムにおいては主鎖の剛直性によつて、相対的にポリマーの粘度が高い欠点を有している。また、成形品の非粘着性、潤滑性も必ずしも優れているとは言えない。

本発明者の研究によれば、重合したフッ素ゴムセグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとを予め化学結合させて得られるグラフト共重合体は、前記の問題点が良好に解消されており、種々の優れた性能を示す新しいタイプの含フッ素エラストマーであることが見出された。而して、かゝるグラフト共重合体は、好ましくは前記二種のセグメントとして反応サイトを有するものを採用し、両セグメントの反応サイト相互の反応により化学結合を形成せしめること

(4)

によつて、円滑有利に製造され得る。例えば、フッ素ゴムセグメントとしてトリシジルビニルエーテルの共重合によりエポキシサイド基を含有せしめたものを採用し、またオルガノポリシロキサンセグメントとしてアミノ基含有シロキサンを共重合せしめたものを採用し、この両セグメントのエポキシサイド基とアミノ基と相互に反応せしめることによつて、容易にグラフト共重合体を得ることができる。

かくして、本発明は、前記知見に基づいて完成されたものであり、含フッ素重合セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとが、前記セグメント分子に含まれる反応サイトを介して、相互に化学結合してなるゴム状弾性を有するグラフト共重合体からなることを特徴とする含フッ素エラストマーを新規に提供するものである。

本発明の含フッ素エラストマーは、単なるブレンドでは達成困難であつたフッ素ゴムとシリコン系ゴムの両者の長所併有が達成されている。即ち、フッ素ゴムに比べて、はるかに高充

(7)

填が可能となる。例えば、四弗化エチレン/プロピレン系や弗化ビニリデン/六弗化プロピレン系共重合体からなるフッ素ゴムでは、カーボンブラック85~90重量部/フッ素ゴム100重量部に硬さ80を超えてしまうのに対して、本発明の含フッ素エラストマーでは、カーボンブラックを80重量部充填しても硬さ50~80程度を保持可能である。また、耐油性については、シリコン系ゴムに比べてはるかに優れており、単なるブレンドよりも優秀である。そして、前記の如く高充填性が付与される結果、実質的な耐油性はフッ素ゴムと変らない。更に、耐熱性は、フッ素ゴム及びシリコン系ゴムの優れた性能が保持されており、フルオロシリコン系ゴムよりも多少優れている。耐寒性についても、用いる含フッ素重合セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントの重合度、含量比などによつて改良可能であり、シリコン系ゴムのレベルに近づけることができる。これは単なるブレンドでは困難であつた点を見ると、

(8)

本発明の含フッ素エラストマーの特徴的な利点となる。

本発明において、含フッ素重合セグメントとしては、含フッ素オレフィンの重合した単位を少なくとも一種含有するものであり、且つ重合した二種以上の単位からなる弾性状共重合体が好適であり、かかる含フッ素重合セグメントは分子中に反応サイトを有している。例えば、好適な含フッ素重合セグメントとしては、四弗化エチレン/プロピレン系共重合体、四弗化エチレン/パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル系共重合体、弗化ビニリデン/六弗化プロピレン系共重合体、弗化ビニリデン/五弗化プロピレン系共重合体などがあげられ、その他弗化ビニリデン/三弗化塩化エチレン系共重合体、四弗化エチレン/エチレン/イソブチレン系共重合体、エチレン/六弗化プロピレン系共重合体、四弗化エチレン/ブテン-1系共重合体、四弗化エチレン/エチルビニルエーテル系共重合体、四弗化エチレン/ CF_3 NO系共

(9)

重合体、弗化ビニリデン/パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル系共重合体などであつても良い。そして、含フッ素重合セグメントにおける前記の如き主成分単位の含有割合は、弾性状共重合体である限り、広範囲にわたつて選定され得る。例えば40~70モル%の四弗化エチレンおよび60~90モル%のプロピレンからなる共重合体；50~90モル%の弗化ビニリデン、10~30モル%の六弗化プロピレン、および0~30モル%の四弗化エチレンからなる共重合体；80~90モル%の四弗化エチレンおよび10~20モル%のパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルからなる共重合体；50~90モル%の弗化ビニリデンおよび10~50モル%の五弗化プロピレンからなる共重合体などが例示され得る。勿論、かかる含フッ素重合セグメントは、主成分単位および後述の反応サイト単位の他に、更なる他の単位を含有していても良い。即ち、四弗化エチレン/プロピレン系共重合体が、弗化ビニ

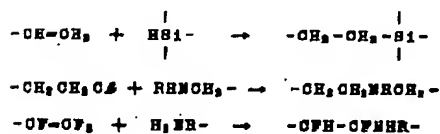
(10)

リデン、エチレン、イソブチレン、アクリル酸及びそのアルキルエステル、メタクリル酸及びそのアルキルエステル、六弗化プロピレン、三弗化塩化エチレン、クロロエチルビニルエーテル、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどからの単位を適当に含有していても良いなどである。

而して、本発明におけるオルガノポリシロキサンセグメントについては、従来より公知乃至周知のオルガノポリシロキサンなどが、特に限定されることなく、広範囲にわたって例示され得る。例えば、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、トリフルオロプロピルメチルシロキサンの如き各種オルガノシロキサンの単量重合体あるいはこれら二種以上の共重合体などである。そして、かゝるオルガノポリシロキサンセグメントは分子中に反応サイトBを有している。

本発明においては、前記反応サイトA及びBがグラフト結合点となり、含フッ素重合セグメ

(11)



而して、本発明の好適な実施態様においては、含フッ素重合セグメントとしてエポキシイド基含有の反応サイトを有するものと、オルガノポリシロキサンセグメントとしてアミノ基又は有機酸基含有の反応サイトを有するものを採用するのが望ましい。勿論、この逆に、含フッ素重合セグメントがアミノ基又は有機酸基を含有し、オルガノポリシロキサンセグメントがエポキシイド基を含有する場合なども可能である。かゝる反応サイトの選択は、グラフト結合点形成のための化学反応の容易性、反応サイト含有セグメント合成の容易性、形成されるグラフト結合点の安定性などを考慮して行なわれるのが望ましい。

反応サイト含有セグメントは、各種手段にて合成され得るが、通常は前記の如き各セグメン

(13)

特開56- 28219(4)

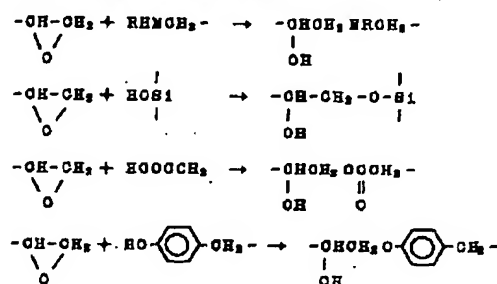
ントとオルガノポリシロキサンセグメントとが相互に化学結合してグラフト共重合体を形成している。かゝるグラフト結合点となる反応サイトは、種々例示され得る。例えば、 --OH--OH_2 、

$\text{--OH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{--CH}_2\text{NHR}$ (Rは水素原子又はアル

キル基)、 $\text{--CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{--OH}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--OH}$ 、 --SiOR

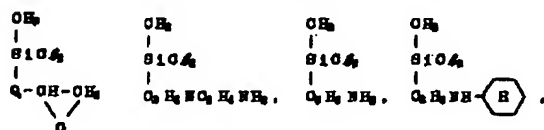
--OH--CH_2 、 --CF--CF_2 、 --SiR などが例示され、

これらは下記の如き化学反応によつて種々のグラフト結合点を形成し得る。



(12)

トの主成分単位に、前記の如き適当な反応サイト基を含有する反応サイト単位を共重合せしめる方法によつて、円滑有利に入手され得る。即ち、反応サイトAを有する単量体を含フッ素オレフィンなどの主成分単量体混合物と共重合せしめることにより、反応サイト含有の含フッ素重合セグメントが得られ、反応サイトBを有するオルガノポリシロキサンをジメチルシロキサンなどの主成分オルガノポリシロキサンと共重合せしめることにより、反応サイト含有のオルガノポリシロキサンセグメントが得られる。そして、反応サイトAを有する単量体としては、グリシジルビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、2-クロロエチルビニルエーテル、グリシジルアクリレートなどがあげられ、また反応サイトBを有するオルガノポリシロキサンとしては、



(14)

OR
B104
Q-0008

などがあげられる。

本発明における含フッ素エラストマーは、含フッ素重合セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとが、反応サイトAと反応サイトBとの反応により、相互に化学結合してなるゴム状弾性を有するグラフト共重合体である。各セグメントの数平均重合度は広範囲にわたって変更可能であるが、通常は含フッ素重合セグメントが50～10000、オルガノポリシロキサンセグメントが50～50000程度である。勿論、含フッ素重合セグメントを幹にしてオルガノポリシロキサンセグメントを枝にしたり、あるいはこの逆にしたり、更にはこれらの中間又は偶合態様にする事ができる。例えば、数平均重合度1000以上の含フッ素重合セグメントと数平均重合度5000未満のオルガノポリシロキサンセグメントとの組合せ、あるいは

(15)

し、前記の如く予め幹セグメントと枝セグメントを別々に調製しておき、両セグメントを反応サイトAと反応サイトBの反応により高分子反応を用いて化学結合させる方がゲル化の進行を制御しやすいので望ましい。

本発明のグラフト共重合体を製造する際に行われる反応サイト含有セグメントは、前記の如きが好適であり、各セグメント分子における反応サイトの含有割合は、広範囲にわたって変更可能である。通常は、セグメント分子を構成する単位の数モル基準で、反応サイト単位が0.1～2.0モル%程度、好ましくは0.1～5モル%程度の範囲から選定される。反応サイトの含有割合が余りに少なすぎる場合には、目的とするグラフト共重合体を得るための化学反応を円滑有利に進行させるのが困難となり、また余りに多すぎる場合には、グラフト反応の際に三次元網状化の生起が多割合になつてしまい、いずれも優れた性能を有するゴム状弾性体を与えない。そして、かかる反応サイトの含有割合

(17)

特開昭56-28219(5)

数平均重合度1000以下の含フッ素重合セグメントと数平均重合度5000以上のオルガノポリシロキサンセグメントとの組合せなどが例示され得る。好ましくは、数平均重合度は、含フッ素重合セグメントが10.0～5000程度、オルガノポリシロキサンセグメントが100～50000程度の範囲から選定される。そして、グラフト共重合体における枝セグメントは、枝の数/幹の構成単位の数で表わして、1/50000～1/10程度、好ましくは1/50000～1/100程度の割合で存在するのが好適である。

尚、本発明においては、枝セグメントの形成をグラフト共重合反応の際に行なうこともできる。例えば、オルガノポリシロキサンセグメントとしてビニル基含有の反応サイトなどオレフィン付加重合基点を有するものを使用し、かかる幹ポリマーにフッ素含有オレフィンなどをグラフト共重合せしめ、含フッ素重合セグメントからなる枝を形成せしめ得るものである。しか

(16)

は、各セグメントの平均重合度、反応サイトやセグメント分子の種類、含フッ素重合セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントの反応モル比などに応じて、目的とするグラフト共重合体の性能、用途などを考慮して選定されるのが望ましい。

本発明において、グラフト共重合体における含フッ素重合セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントの含有割合も広範囲にわたって変更可能である。該含有割合は各セグメントの平均重合度、目的性能、いずれのセグメントを幹にするかなどに応じて選定される。通常は、含フッ素重合セグメント100重量部当たり、オルガノポリシロキサンセグメント1～2000重量部程度、好ましくは5～1000重量部程度の範囲から選定され得る。オルガノポリシロキサンセグメントが余りに少なすぎると、耐寒性や高充填性の向上効果が僅少になり、また余りに多すぎると耐油性が損なわれる傾向が増大する。

(18)

反応サイトを有するセグメント分子相互の化学反応によるグラフト共重合は、本発明の含フッ素エラストマー合成の好適な実施態様であり、種々の反応手段、条件などが採用され得る。かかる反応の円滑な進行、均一な反応などを考慮すると、両セグメントを有機溶剤中で均一溶解状態で接触させるのが望ましい。即ち、両セグメントを良好に溶解する有機溶剤中で均一分散せしめた後に、グラフト反応を実施するのが望ましい。採用可能な有機溶剤としては、フルオロクロロハイドロカーボン、エステル、ケトン、環状エーテルなどが具体的にはトリフルオロトリクロロエタン、トリクロロエチレン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが例示され得る。反応温度は、採用する反応サイトの組合せなどによつて種々変更されるが、エポキシド基とアミノ基との組合せの場合には、室温程度でも良く、通常は使用する有機溶剤の沸点下でも良く、また、加熱下に溶解を促進さ

(19)

せつつ反応を進行せしめる事も可能である。反応時間は特に限定する理由がなく、反応温度などに応じて、10分～数時間程度の範囲から適宜選定され得る。そして、有機溶剤中で均一溶解下で反応させた後、加熱乾燥などにより有機溶剤を分離する際に未反応部分を更に反応させることも可能である。未反応セグメントを生成グラフト共重合体から抽出除去することもできる。この場合には、例えばシロキサンセグメントのみを溶解する四塩化炭素、 α -ヘキサン等を用いる等の常法が採用可能である。

本発明の含フッ素エラストマーは、種々の手段にて加硫可能であり、加硫によつてゴム製品とすることができる。そして、加硫の効率を高めるために、グラフト共重合体に各種の加硫部位を含有せしめるのが望ましい。該加硫部位は含フッ素重合セグメント又はオルガノポリシロキサンセグメントのいずれか一方あるいは双方に含有せしめられ得る。かかる加硫部位の導入に当つては、前記の反応サイトの場合と同様の

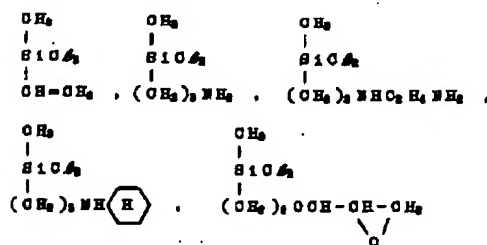
(20)

手段が採用され得るものであり、尖々のセグメントに応じて前記と同様の反応サイトを有する単量体又は反応サイトを有するオルガノシロキサンなどを共重合せしめるなどが可能である。反応サイトと加硫部位とを共通させても良く、また異なるものにしても良いことは勿論であり、共通させる場合にはグラフト結合点形成反応に供するいずれか一方の反応サイトを過剰量で用い、未反応の反応サイトを加硫部位とすることができる。

採用する加硫部位の種類によつて、本発明の含フッ素エラストマーを例えばペーオキサイド加硫型、アミン加硫型など各種タイプにすることができる。含フッ素重合セグメントに採用可能な加硫部位用単位としては、グリシジルベンジルエーテル、グリシジルアクリレート、クロロエチルビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、プロモトリフルオロエチレン、 $\text{OF}_2-\text{OF}-\text{OOF}_2$ 、 $\text{OF}-\text{OF}-\text{OF}_2$ 、フッ化ビニリデン、 $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{OF}_2$ 、 $\text{OF}-\text{OF}-\text{OF}_2$ 、ヒドロキシエチルビニルエーテル

(21)

などが、またオルガノポリシロキサンセグメントに対しては、



などが例示され得る。加硫部位単位の好適な含有割合は、グラフト共重合体基準で0.1～5モル%程度である。

本発明含フッ素エラストマーの製造の際に好適に使用される反応サイト含有セグメントは、特に限定されることなく、従来より公知乃至周知の合成手段などにより、容易に製造され得る。即ち、含フッ素重合セグメントは、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合など各種重合方式により、バッチ法、セミバッチ法、連続法などで製造される。重合温度0～150℃、好ま

(22)

また、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、加速粒子線、X線、電子線の如き電離性放射線の照射により架橋せしめ得る。通常は、コバルト60からの γ 線、加速粒子線、電子線などが好適とされる。例えば、 $10^2 \sim 10^5$ レントゲン/時、特に $10^3 \sim 5 \times 10^4$ レントゲン/時程度の線量率で、照射線量が $10^4 \sim 10^6$ ラッド、特に $10^5 \sim 5 \times 10^6$ ラッド程度の範囲となる様に電離性放射線を照射することによつて、含フッ素エラストマーを架橋体に転化せしめ得る。而して、空気中にて電離性放射線の照射が可能であると共に、照射雰囲気を実空に保つか、或いはアルゴン、ヘリウム、窒素などの様な気流下に保持すること、更には水中に保持することなども出来る。電離性放射線照射による架橋反応は、常温或いは室温程度でも効率よく進行するので、照射温度は特にこれを限定する必要はなく、室温以下や 100°C 程度あるいはそれ以上の照射温度を採用することも可能である。

電離性放射線照射による方法及びペルオキシ

(27)

ン、ビペリジン、ピリジン、アニリン、フェナンスロリン等のアロマトイックポリアミン及びその塩、更にはシッフ塩基或いはチオカルベノートをを用いたり、ヒドロキノン、ビスフェノールA、カテコール等の求核的性質を有する試薬類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩等を適宜ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の直鎖状のポリエーテルや環状ポリエーテル類を助剤として組合わせて用いることも可能である。

これらのアミン系の硬化を行なわせる場合には、例えば加硫部位としてクロル、エポキシ等の官能基をグラフトポリマーの幹或いは枝に存在せしめておく事が望ましい。そして、加硫剤としては、スコーチ安全性等から特許出願昭55-72051記載の各種加硫剤、例えばアミンの有機酸塩、例えば安息香酸、タミン酸、高級脂肪酸のアシムエア、ヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミン等の塩が好適であり、場合によつては加硫を促進する目的でフェノール

(29)

ドによる方法のいずれの場合でも、従来より公知乃至周知などの架橋助剤を併用しうる。例えば、アリル化合物、イオウ、有機アミン類、マレイミド類、メタクリレート類、ジビニル化合物などの架橋助剤が採用され得る。好ましくは、フタル酸ジアリル、トリアリル隣酸、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、ジアリルメラミンの如き有機アリル化合物、およびパラ-ベンゾキノンジオキシム、エプ-ジベンゾイルベンゾキノンジオキシムなどのオキシム化合物が用いられ、特にアリル化合物が望ましい。かかる架橋助剤の添加量は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部程度が採用され得る。

アミンを用いる架橋においては、ヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラミン等のいわゆるアルキルポリアミン或いはそのカルベニン酸、シシナトリゲン酸等の塩、又はビペラジ

(28)

ン系を添加する事もある。

また、架橋剤の選択によつては室温における加硫も可能であり、特開昭55-7529記載の加硫剤が使用可能である。例えば、トリス(ジメチルアミノ)フェノールとカテコールとを組み合わせた架橋剤によつて、室温における硬化が進行する。また求核試薬による硬化の場合には、フ化ビニリデン単位が存在が望しい。かかる架橋剤は通常ポリマーに対して0.1~10 phr、好しくは0.2~5 phr添加配合される。

本発明の含フッ素エラストマーを架橋せしめる際には、従来の架橋方法などで通常使用される種々の添加剤も添加配合され得る。これら添加剤は、酸化マグネシウム、酸化鉛の如き金属酸化物或いはカーボンブラック、フアインシリカ、クレイ、タルクの如き補強剤、その他の充填剤、顔料、酸化防止剤、安定剤などを包含する。

而して、本発明の含フッ素エラストマーに前

(30)

配の如き種々の添加剤を添加する場合、化学架橋剤、架橋助剤、その他の添加剤を充分均一に混合することが望ましい。かかる混合は、従来より通常使用されているゴム混練用ロール又はバンベリーミキサー等によつて行なわれ得る。混合時の作業条件は特に限定されないが、通常は50〜80℃程度の温度で約10〜40分間混練することによつて、添加配合物を含フッ素エラストマー中に充分分散混合し得る。

また、かかる添加配合物を適当に溶媒中に溶解分散し、懸濁液とする事も可能である。さらに、混合を最初から液体中に行なういわゆるウエント混合も可能である。このような場合には、ロール、ボールミル、ホモジナイザー等の混合機を用いる事によつて溶液状の配合物が得られる。尚、混合時の作業条件や操作は、使用原料及び配合剤の種類や目的に応じて最適条件を選定して行なうのが望ましい。

本発明の含フッ素エラストマーは、前述の種々の配合剤と適宜配合して、通常の金型成形の

(31)

他押出し、トランスファー、ロールコート、はけ塗り、合浸等の連続成形加工法により、シート、パイプ、ロード、チューブ、フングル、チャンネル、引布、塗布板の如き成形物などに成形加工され得るものであり、その他各種成形加工法によつて異形品、特殊成形品例えばスポンジ状ラバーなどにも成形加工され得るものである。而して、この様に成形加工された本発明組成物は、後述の如き適宜加硫手段によつて加硫物にされ得る。かくして、本発明の含フッ素エラストマーから加硫ゴム製品が得られるものである。

本発明において、化学架橋剤による加熱架橋を行う際の操作は、従来より通常使用されている操作を採用し得る。例えば、成形型中で加圧しながら加熱する操作が採用され、また押出、カレンダーロールあるいは射出成形法などで成形したのちに、加熱炉中または蒸気釜中で加熱する操作が採用され得る。加熱架橋時の作業条件などは、使用原料や配合に応じて最適条件を

(32)

選定して行なうのが望ましい。加熱架橋時の温度は、通常80〜250℃程度、好ましくは120〜200℃程度が採用され得る。又、加熱時間は特に限定されないが、化学架橋剤に応じて1分〜5時間の範囲であり、好ましくは5分〜2時間の範囲内で選定される。加熱温度を高くすれば、加熱時間を短縮し得る。尚、得られる架橋体の再加熱処理も採用可能であり、物理的性質の向上に役立つものである。例えば、150〜250℃で、好ましくは180〜250℃の温度で、2〜25時間程度の再加熱処理が採用され得るなどである。

一方、加硫部位ならびに加硫剤の選択によつては、常温硬化を行なう事ができる。この場合には、例えば、エポキシ基を加硫部位とし、フェニルフェノール系の加硫剤を用いた懸濁液として各種基材に塗布した後室温で1〜7日乾燥する事によつて硬化を完結せしめ得る。加熱によつて硬化を促進し得る事は勿論で、室温から120℃程度の任意の温度が採用可能である。

(33)

本発明の含フッ素エラストマーは、耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐寒性など各種性能が優秀であり、加硫物乃至製品の強度、硬度、伸びなど機械的性質も良好である。従つて、かかる性能を利用して、各種分野で広範囲な用途、目的に適用され得る。更に、本発明の含フッ素エラストマーは、非粘着性、潤滑性、低硬度、柔軟性、高充填性など従来のフッ素ゴムに見られなかつた特徴的な性質も有している。また、内部可塑効果によつて、コンパウンドムーニーが低下し、成形性が著しく向上する。

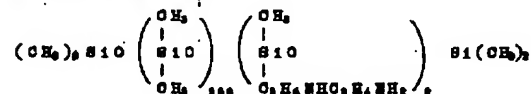
これらの特徴的な性質を利用して、各種シール材例えばスチームシール、オイルシール、オリングおよびパッキングをはじめ、引布、耐食コート、非粘着・潤滑コート、耐油コート等にも利用される。特に、従来のフッ素ゴムにない高充填性が付与されている為、高速摺動部に於けるシール材として有用である。また、成形品あたりのコストの低下という経済的な利点も有している。

(34)

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かかる説明によつて本発明が限定されるものでないことは勿論である。

実施例 1

数平均重合度 500、 C_6F_6/C_6H_6 /グリシジルビニルエーテルの含有モル比 = 54/44/2 の含フッ素重合セグメント 50 部を酢酸エチル 500 ml に室温で溶解する。完全に溶解した後、数平均重合度 200 の



なる組成を有するポリシロキサン 50 部を添加し、室温で 1 時間反応させる。温度を 77℃ に上げ、2 時間反応を行い反応を続けた後、溶媒を留去し乾燥する。次いで四塩化炭素 100 ml を用いて、未反応ポリシロキサンを抽出除去する。真空乾燥器によつて乾燥した精製ポリマーは熱分解温度 505℃ の透明な弾性体である。このポリマーはポリシロキサン 25 重量部、含

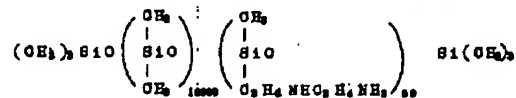
(55)

られたグラフトポリマーは、四塩化炭素溶解部がほとんどなく、一部ゲル化した透明な柔軟性を持つポリマーである。

このポリマーに実施例 1 と同様の配合、加硫を行ない、物性を測定した結果を下記第 1 表に示す。耐熱、耐油性にすぐれた低硬度ゴムが得られている。又、耐寒性も若干改良されている。

実施例 5

数平均重合度 133、 C_6F_6/C_6H_6 /グリシジルビニルエーテルの含有モル比 = 55/42/3 なる低分子量含フッ素共重合体 70 部を、 $CF_3CO_2PO_2R$ ($R = 1-1,3$) 500 部に溶解する。別に、数平均重合度約 10000 の



なる組成を有するポリシロキサン 50 部を 200 部の $R = 1-1,3$ に溶解する。同溶液を室温で混合し、徐々に $R = 1-1,3$ の沸点 (47℃) まで加熱し、還流下に 24 時間反応を続けた後、 R

(57)

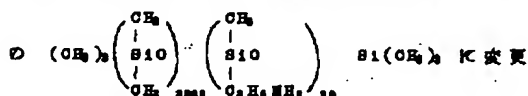
特開昭56- 28219 (10)

フッ素重合セグメント 77 重量部を含む一部ゲル化したポリマーである。

得られたポリマー 100 部に対し、 α -ビス-(ϵ -ブチルパーオキシ)- γ -ジイソプロピルベンゼン 1 部、トリアリルイソシアレート 2 部、 M_T -カーボン 80 部を配合する。該配合物を 170℃ で 20 分間プレス加硫した後、200℃ で 1 時間オープン加硫を行い加硫シートを得る。得られた加硫シートの物性を下記第 1 表に示す。強度の大きな高充填性を有する耐熱、耐油ゴムが得られていることがわかる。

実施例 2

用いるポリシロキサンを数平均重合度 500 の



に、実施例 1 と同様の含フッ素重合セグメント 70 部に対し、ポリシロキサン 50 部の割合で使用し、実施例 1 と同様の反応を行なつた。得

(56)

られたグラフトポリマーは、75℃ で 5 時間真空乾燥した後得られたグラフトポリマーは、0.05% で抽出される部分のほとんどない、オタロイドロフラン可溶で、極めて柔軟な透明均一なポリマーである。

このポリマーはロールに巻きつき易く、充填剤等の配合が非常に容易なゴムである。このポリマー 100 部に対し、ジエチルジチオカルバミン酸アエン 2 部、カタコール 1 部、 M_T -カーボン 60 部、無定形シリカ 5 部、粒径 2 μ の ϵ -アルミナ 20 部を配合し、170℃ で 20 分間プレス加硫した後、200℃ で 4 時間オープン加硫を行なう。得られた加硫ゴムの物性を下記第 1 表に示す。耐熱、耐寒、耐油性にすぐれた低硬度ゴムが得られている。

実施例 4

数平均重合度 100、フッ化ビニリデン/六フッ化プロピレンのモル比 = 70/30 の低分子量含フッ素共重合体 50 部をメチルエーテルトン (MET) 200 部に溶解する。他に実施例

(58)

5で用いたポリシロキサン50.9をMKE,500
 9に溶解する。同溶液を室温で混合し、徐々に
 MKEの沸点まで加熱し、24時間置流下に反応
 を続ける。MKEを留去した後120℃で5時間
 真空乾燥を行なり。得られたポリマーはCCl₄
 で抽出される部分の殆んどないTHF可溶な和黃
 色味を帯びた透明均一なポリマーである。この
 ポリマーはロールに容易に巻きつき、配合の容
 易なゴムである。

実施例3と同様の配合を行ない同一条件で加
 硫を行なつた。結果を下記第1表に示す。耐熱、
 耐寒、耐油性に優れた低硬度の加硫ゴムが得ら
 れている。

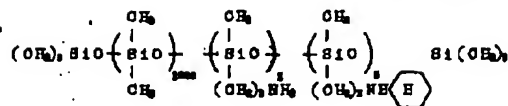
実施例5

O₃F₄/O₃H₉/O₃NEのモル比が5.6/4.2/2
 である重合度800と2700のポリマーを合
 成し、5009のR-113中に159ずつ溶
 解する。一方、

(39)

は10分であり、コンパウンドムーニー95、
 ヤハラストメーターによる加硫率動調定の結果
 最小トルク0.80、最大トルク1.65、90%
 加硫完了までに要する時間2.8分を示した。こ
 のコンパウンドを170℃で20分プレス加硫
 した後の成形品からの取り出しは極めて容易で
 あつた。プレス加硫後の成形シートの高温
 (170℃)での伸びは112%を示し、この
 ポリマーが複線型物成形品を得るのに適してい
 る事がわかる。プレス加硫後のサンプルを200
 ℃で4時間オープン中で二次加硫する事によつ
 て一層優れた機械的性質を付与できる。すなわ
 ち、室温における強度9.5kg/cm²、伸び250
 %、100%モジュラス82、硬度80、200
 ℃×22時間後の圧縮永久歪3.8%を得る。ま
 た、耐油性はASTM #1、#3 オイルに対して、
 150℃、5日浸漬後の体積変化はそれぞれ
 1.5%、1.41%、9.6%硫酸、4.0%硝酸、
 5.0%水酸化ナトリウムおよび熱水に対して
 100℃で5日浸漬した後の体積変化は、それ

(41)



なる組成のポリシロキサン58.9を159のR-
 113に溶解する。フッ素ゴムのR-113
 溶液中にシロキサン溶液を徐々に添加した後、
 室温で3時間攪拌を行ない均一な溶液を得る。
 然る後に50℃に昇温し、攪拌下に15時間か
 けてR-113を揮散させ溶液を濃縮し反応を
 続ける。さらに、濃縮溶液を80℃で5時間減
 圧下に反応を続けると共に溶媒を除去する。得
 られたポリマーは透明かつ均一なTHFに可溶な
 柔いエラストマーである。

得られたポリマー100部に対し、ヘキサメ
 アレンジアミンタミネート0.45部、スチアリン
 酸2部およびMT-カーボン80部を配合し
 た。

このコンパウンドは125℃におけるムーニ
 ースコーチ時間(5ポイント上昇までの時間)

(40)

それぞれ2.6分、3.15分、0.2分および0.8分
 であつた。さらに、200℃のスチeam(17
 kg/cm²)に3日曝露した後の体積変化は4.4%
 であつて外観の変化は認められなかつた。

比較例4

実施例5と同一の含フッ素ポリマーだけを用
 いて、実施例5と同一の配合を行なつた。この
 コンパウンドの125℃におけるムーニースコ
 ーチ時間は10分であり、コンパウンドムーニ
 ー195、ヤハラストメーターによる最小トル
 ク1.28、最大トルク2.0、90%加硫完了ま
 での時間1.5分を示した。このコンパウンドを
 170℃で20分プレス加硫した後の成形品か
 らの取り出しは稍困難であつた。オープン加硫
 後の室温における強度14.0kg/cm²、伸び227
 %、100%モジュラス98、硬度90、200
 ℃×22時間後の圧縮永久歪4.3%を与え、かな
 り硬い加硫ゴムとなる。ASTM #1および#3 オ
 イルに150℃で5日間浸漬後の体積変化はそれ
 ぞれ1.0および1.31%であつた。

(42)

比較例 1

実施例 1 で用いた含フッ素ポリマーを単独でノクセラール[®] (ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛) 1 部、カタコール 2 部を用いて M.T. カーボン 80 部を配合して加硫した。硬度の高い加硫ゴムが得られ、また、金型成形時に金型から取出すに際してゴムの破断を生じ歩留りが低かつた。さらに実施例 1 で用いたと同じベルオキシド加硫を適用したところ、同様に歩留りが低く、また加硫ゴムの硬度も 92 と高かつた。

比較例 2

市販シリコンゴムをベンゾイルベルオキシド 0.75 部で加硫したところ、得られた加硫物は耐熱、耐寒性に優れた低硬度のゴムであつたが、耐油性が悪かつた。

比較例 3

$C_2F_4/C_3H_6 = 5.4/4.6$ 、重合度 800 なる共重合体 70 部と重合度 200 のジメチルシロキサンとをロール上で混合した。ロールへの巻き付きが極めて悪く、ブレンドは非常に困難で

(43)

あつた。長時間かけて得たブレンドポリマーを実施例 1 と同様の配合を行なつて加硫した。

加硫物を金型から取り出す時に約半数は破損した(成形品表面のささくれおよび成形品全体の切断)。加硫物物性を表 1 に示すが、強度の低い伸びの小さなゴムであつた。また硬度も高く、耐油性もグラフトポリマーに比較して稍劣る。

実施例 4

ジメチルシロキサンとメチルビニルシロキサンの共重合体を含むポリシロキサンラテックス(信越化学製、P-40L) 80 部、過硫酸アンモニウム 0.25 部、重亜硫酸ソーダ 0.07 部、リン酸 2 ナトリウム・12 水塩 1.0 部、パーフルオロカルボン酸アンモニウム塩 0.25 部、グリシジルビニルエーテル 0.08 部を 100 cc オートクレーブ中に仕込み、脱気した後、真空で 2.5 kg/cm^2 の四フッ化エチレン/プロピレン混合ガス(モル比 55/15)を仕込む。その後温度を 50℃ に上げ重合を開始する。5 時間後

(44)

にリアクター温度を下げ重合を停止する。得られたラテックスを凍結破砕し、20 部のポリマーを得た。このポリマーは、稍ゲル化した柔いゴムである。元素分析の結果、フッ素含量は 10% であつた。このポリマー 10.0 部に安息香酸ヘキシルアミン塩 2 部とカタコール 2 部、M.T. カーボン 55 部を加え、オートブローで混練、配合した後 170℃ で 30 分プレスによる加熱加硫を行い、更に 200℃ で 2 時間オープン加硫を加えた。得られたシートは破断強度 4.8 kg/cm^2 、伸び 600%、ASTM[®] 油に 150℃ 5 日浸漬後の体積増加 20% を示した。

(45)

第 1 表

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| < ロール作業性 > | 良 | 良 | 優 | 優 | 良 | 良 | 可 |
| < 成形性 > | 良 | 良 | 優 | 優 | 良 | 優 | 可 |
| < 加硫物性 > | | | | | | | |
| ○常態物性 | | | | | | | |
| $T_B \text{ } K_g/cm^2$ | 130 | 40 | 80 | 75 | 145 | 45 | 47 |
| $E_B \text{ } \%$ | 250 | 280 | 320 | 400 | 170 | 240 | 75 |
| $E_B \text{ JISA}$ | 70 | 50 | 50 | 50 | 92 | 37 | 88 |
| ○耐油性 ΔV | | | | | | | |
| ASTM ⁵ 150℃×3d | 15 | 15 | 14 | 9 | 10 | 45 | 10 |
| ○耐寒性 $^{\circ}C$ | | | | | | | |
| (Claessberg $10^3 \text{ } K_g/cm^2$) | +10 | -15 | -35 | -45 | +15 | -60 | -5 |
| ○耐熱老化性 | | | | | | | |
| 250℃×10日後の 物性変化 | | | | | | | |
| $\Delta T_B \text{ } (\%)$ | +31 | +214 | +45 | +40 | +15 | -21 | +145 |
| $\Delta E_B \text{ } (\%)$ | -44 | -61 | -55 | -62 | -45 | -8 | -25 |

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一

(44)